

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-51146

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>G 03 C 1/38  
1/10

識別記号

庁内整理番号

7102-2H  
7102-2H

④ 公開 平成2年(1990)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑥ 発明の名称 高感度なハロゲン化銀写真感光材料

⑪ 特 願 昭63-202407

⑫ 出 願 昭63(1988)8月13日

⑬ 発 明 者 和 田 安 則 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑭ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑮ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

## 明 細 書

## 1 発明の名称

高感度なハロゲン化銀写真感光材料

## 2 特許請求の範囲

1. 凝集阻害化合物及び分光増感色素の存在下で調製されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に係り、特に、分光増感色素による増感が有効に達成された高感度なハロゲン化銀写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

従来、ハロゲン化銀写真感光材料の感度向上技術として、ハロゲン化銀粒子調製時に分光増感色素を存在させる方法が知られている。この方法は、例えば米国特許第 2,735,766号、同第 3,628,960号、同第 4,183,756号、同第 4,225,666号各明細書、特開昭 58-184142号公報、同61-196,238号公報、同61-103,149号公報、同61-205,929号公報等

に開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし分光増感色素の存在下で調製したハロゲン化銀粒子を含有する写真感光材料は、該ハロゲン化銀粒子全体に均一な増感が施されず、感度の損失が起こることがある。これはハロゲン化銀粒子を含有する乳剤中に分光増感色素を添加して分光増感を施す際に、乳剤中に何らかの不均一が生じ、該分光増感か、あるいはその後の化学増感が均一になされないことによると推定される。

本発明は上記問題点を解決し、分光増感色素の存在下で調製されたハロゲン化銀粒子を含有する写真感光材料であって、高感度な写真感光材料を提供せんとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は種々検討の結果、上記本発明の目的は、凝集阻害化合物及び、分光増感色素の存在下で調製されたハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真感光材料によって、達成されることを見出し、本発明に至った。

凝集阻害化合物を併存させることにより、上記問題点を解決できることは予想外のことであったが、このように凝集阻害化合物を存在させることにより有効な増感が達成できたということは、従来は分光増感色素を存在せしめる際、乳剤中に不均一な凝集体が生成し、これにより乳剤中の粒子に均一に増感がかからず、これが感度の損失の原因となっていたものと推定される。

凝集阻害化合物に上記の如き有効な増感をもたらす作用があることは従来知られていなかったことである。例えば、特開昭63-55544号公報には、凝集防止剤を用い、赤外線吸収色素の吸収波長の制御や、水溶性・残色性の向上を達成することが記載されているが、増感技術との関連性は全く示されていない。

本発明によれば、凝集阻害化合物及び分光増感色素の存在下でハロゲン化銀粒子の調製を行うことにより、乳剤中のハロゲン化銀粒子に均一に色素を吸着させることができ、これにより化学増感を効果的に行って、この結果高感度なハロゲン

化銀粒子を得ることができるものと推定される。なおこの作用はあくまで推定の域を出ないのではあるが、いずれにしても本発明によればカブリの上昇等の不都合をもたらすことなく高感度化を達成できることは、後記実施例によっても裏付けられたことである。

以下本発明について詳述する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を形成して、即ち支持体の少なくとも1方の面上(片面でも両面でもよい)に少なくとも1層のハロゲン化銀写真乳剤層を形成して、その少なくともいづれか1層の乳剤層中に、凝集阻害化合物及び分光増感色素の存在下で調製されたハロゲン化銀粒子(以下適宜「本発明のハロゲン化銀粒子」などとも称する)が含有されるように構成することができる。

但し、本発明のハロゲン化銀粒子以外の粒子が共存する乳剤を用いてもよく、また本発明のハロゲン化銀粒子以外の粒子のみを含有する乳剤層が

あってもよい。

次に、本発明のハロゲン化銀粒子調製の際に存在せしめる凝集阻害化合物について説明する。

本発明でいう凝集阻害化合物とは、溶液中における分光増感色素が凝集により極大吸収波長をシフトするのを妨げる物質をいう。

凝集についての報告は、ジェームス (James) 著「The Theory of the Photographic Process」第4版、218～222頁に記載されている。また、ヘルツ(Herz)著「Photographic Science and Engineering」第18巻、323～335頁、5月/6月、1974年にも、記載されている。

本発明で用いることができる凝集阻害化合物としては、任意のものを使用でき、多数の公知の凝集防止剤の如何なるものでも使用可能であり、また、それらの組み合わせで用いることもできる。これら凝集阻害化合物は、それぞれ併存する分光増感色素に対して有効な作用を呈するものが適宜選択されて用いられる。また、その量は、色素濃度、溶液中の成分により異なるが、適切な量は、

分光増感色素の吸収挙動に対する影響を分光吸収スペクトルによって、把握することにより、当業者であれば本発明に効果的な量を容易に知ることができる。一般に本発明に効果的な量は、各々の分光増感色素のモノマー吸収にシフトする量付近にあるが、調製するハロゲン化銀のハロゲン組成や晶癖、表面のミラー指数、さらには表面状態によりそれぞれ異なる。

本発明の実施に際して使用できる代表的な凝集阻害化合物の例を以下に示すが、当然のことではあるがこれらに限られるものではない。

① 4, 4'-ビス〔4, 6-ビス(2-クロロアニリノ-5-トリアジン-2-イル)アミノ〕-2, 2'-スチルベン-ジスルホン酸二ナトリウム塩

② ビス〔3-メチル-1-(4-スルホフェニル)-2-ピラズリン-5-オン-(4)〕メチンオキシノール

③ ビス〔3-メチル-1-(4-スルホフェニル)-2-ピラズリン-5-オン-(4)〕ベン

タメチンオキソノール

④ビス〔3-カルボキシ-1-(4-スルホフェニル)-2-ピラズリノ-5-オン-(4)〕トリメチンオキソノール二ナトリウム塩

⑤ビス〔1-ブチル-3-カルボキシメチルバルビツール酸(5)〕トリメチンオキソノール

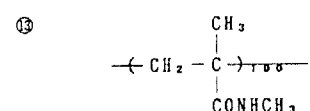
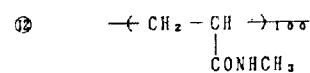
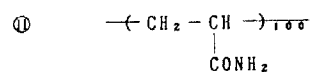
⑥尿素

⑦二酸化チオ尿素

⑧フェノール

⑨P-ジオキサン

⑩トリエタノールアミン



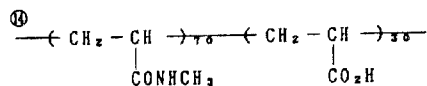
次に、本発明のハロゲン化銀粒子調製の際に、凝集阻害化合物とともに存在せしめる分光増感色素について、説明する。

使用できる分光増感色素には特に限定はなく、所望の分光増感がなされるように、任意に選択することができる。

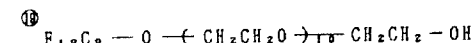
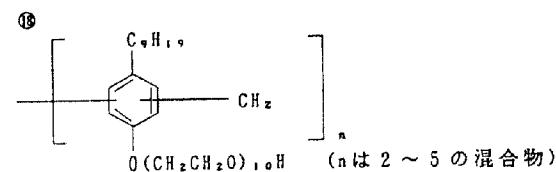
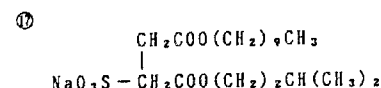
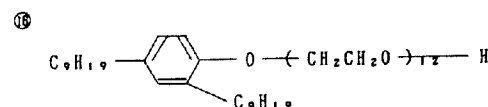
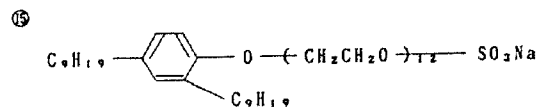
2種以上の分光増感色素を合わせて添加して用いるのもよい。この時、少なくとも1種の分光増感色素を先に添加し、その添加途中で別種の分光増感色素を添加するようにしてもよい。

分光増感色素の量は、分光増感色素及び調製する粒子のハロゲン組成や調製液の雰囲気により異なるので一義的に述べる事はできないが、好ましくはハロゲン化銀1モルあたり0.005~10ミリモルであり、特に好ましくは0.1~1ミリモルである。

本発明のハロゲン化銀粒子は、上記のように凝集阻害化合物及び分光増感色素の存在下で調製されるのであるが、このような粒子は、ハロゲン化銀乳剤の製造に際して、粒子形成工程、物理熟成工程、脱塩工程等、化学熟成に先立つ工程で好ま



(①~⑭の添数字は100分率での割合を示す)



しく凝集阻害化合物及び分光増感色素を乳剤中に添加することにより、調製することができる。

分光増感色素及び凝集阻害化合物の添加方法は、各種の手段を用いることができる。例えば、銀溶液とハライド溶液の混合と同時に添加を開始することができる。また銀溶液とハライド溶液が混合されるべき反応釜に、予め分光増感色素を添加しておくのもよい。添加は銀溶液及びハライド溶液とは別途の添加ラインから添加するのが望ましいが、銀溶液およびまたはハライド溶液に混入させる事により添加してもよい。

分光増感色素と凝集阻害化合物とは、同時に(例えば両者を混合して)添加するものでも、別々に添加するのもよい。

また分光増感色素の添加は、粒子成長に伴って添加量を増大せしめるのが好ましく、増大のパターンとしては成長する粒子の粒径の1.5~3.5乗に比例させ増大させるのがよく、特に粒径の2乗(表面積)に比例させる添加が好ましい。調製する粒子のハロゲン組成分布によっては、断続的に

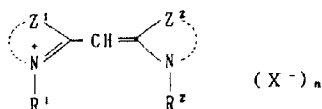
添加してもよい。

添加の期間は、混合開始から、調製完了後の粒子の銀量にして50%～100%までの間に添加するのがよい。

いわゆるコアシェル粒子（内部に例えばヨウ化銀含有量の高い部分を持つ粒子）を調製する場合に本発明を適用するときは、少なくともコア部の調製終了までは添加完了しない方がよい。

分光増感色素としては、前述のとおり、いかなるものでも任意に用いることができる。例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等のメチン色素及びスチリル色素を挙げることができる。これらの色素でも置換基としてスルホン基またはスルホアルキル基を1個、または2個有したモノメチン及びトリメチンシアニン色素などが有効であり、スルホアルキル基を1個、または2個有したオキサカルボシアニン、チアカルボシアニン及びベンツイミダカルボシアニンは特に有効である。

一般式(A)

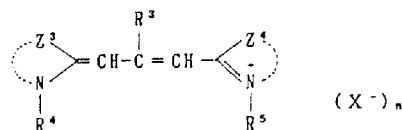


〔但し上記一般式(A)中、Z¹及びZ²は各々独立にオキサゾール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、チアゾール核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンズセリナゾール核、ナフトセリナゾール核、ピリジン核またはキノリン核を形成するのに必要な原子群を表わす(但し、これらの核の炭素原子にはカルボキシル基またはスルホ基は置換されてはならない)。R¹及びR²は各々独立にアルキル基または置換アルキル基を表わす。nは色素が分子内塩を形成するとき0、それ以外のときは1を表わす。Xはアニオンを表わす。〕

分光増感色素としては、例えば次に記載されたものが用いられる。即ち、ドイツ特許929,080号、米国特許2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、同2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,242,588号、同1,344,281号、同1,507,803号、特公昭44-14,030号、同52-24844号、同43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110618号、同52-109925号、同50-80827号などに記載されているものである。

分光増感色素のうちで特に有効なものは、下記一般式(A)で表わされるモノメチンシアニン色素、下記一般式(B)で表わされるトリメチンシアニン色素及び下記一般式(C)で表わされるメロシアニン色素である。

一般式(B)



〔但し上記一般式(B)中、Z³及びZ⁴は各々独立にベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ベンズセリナゾール核、ナフトセリナゾール核、ベンズイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、ピリジン核またはキノリン核を形成するのに必要な原子群を表わす(但し、これらの核の炭素原子にはカルボキシル基またはスルホ基が置換されてはならない)。R³は水素原子、アルキル基またはアラルキル基を表す。R⁴及びR⁵は各々独立にアルキル基または置換アルキル基を表わす。nは色素が分子内塩を形成するときは0、それ以外のときは1を表わす。Xはアニオンを表わす。〕

なお上記一般式(A)、(B)において、Z¹、Z²、

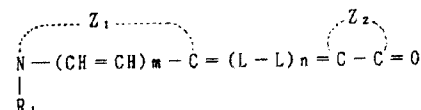
$Z^3$ 及び $Z^4$ によって完成される核の炭素原子には、カルボキシ基またはスルホ基以外の置換基、例えば炭素数6までのアルキル基、炭素数8までのアルコキシ基、炭素数8までのアリール基、炭素数8までのアリールオキシ基、炭素数8までのアシル基、炭素数8までのアルコシカルボニル基、炭素数3以下のアシルオキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子などを有していてもよい。

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ 及び $R^5$ によって表されるアルキル基としては、炭素数8までのもの、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基などが好ましい。また $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ 及び $R^5$ によって表される置換アルキル基としては、炭素数10までのものが好ましく、例えばヒドロキシアルキル基、アセトキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、スルホアルコキシアルキル基、アリル基、シアノアルキル基、カルバモイルアルキル基、アラルキル基などが挙げら

れる。

$R^3$ のアルキル基としては炭素数4以下のものが好ましく、アラルキル基としては炭素数10以下のものが好ましい。

一般式 (C)



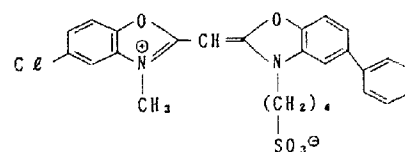
但し上記一般式 (C) 中、 $m$ は0または1を表し、 $n$ は0、1または2を表す。 $R_1$ は置換されていてもよい脂肪族基または芳香族基を表し、 $Z_1$ は置換されていてもよい5または6員含窒素異節環核 (例えばピロリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、オキサゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核、3,3-ジアルキルインドレニン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイ

ミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核、キノリン核など) を完成するに必要な非金属原子群を表わす。 $Z_2$ は、置換されていてもよい5または6員含窒素異節環核 (例えば、イソオキサゾロン、チオバルビツール酸、1,3-インダンジオン、2-ピラゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリジンジオン、オキシインドール、ローダニン、2-チオヒダントインなど) を完成するに必要な非金属原子群を表わす。 $L$ は、置換されていてもよいメチン基を表わす。置換基の具体例及び異節環核の具体例については、例えば特開昭52-138123号、同昭53-64514号などに詳しく説明されている。

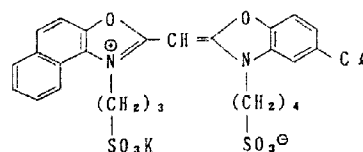
以下に本発明で用いることができる上記一般式 (A)~(C) で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

分光増感色素の例示化合物

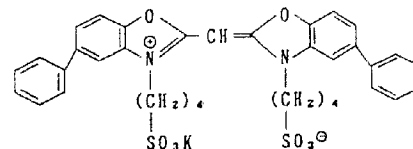
A-1



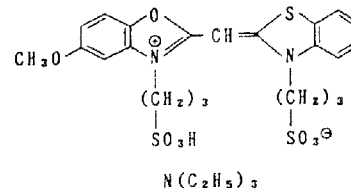
A-2



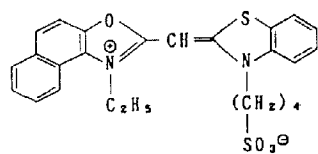
A-3



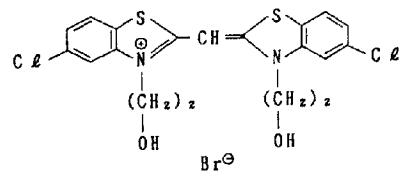
A-4



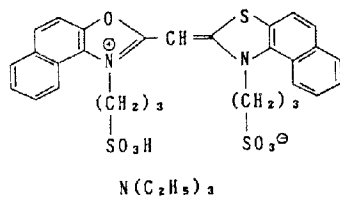
A - 5



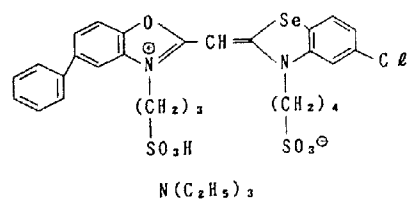
A - 8



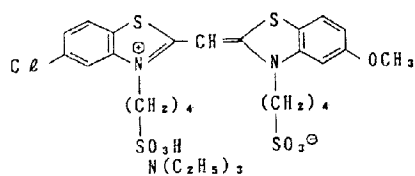
A - 6



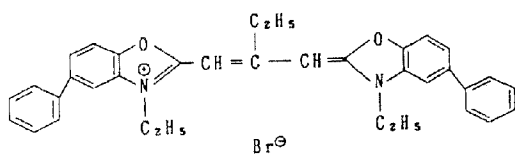
A - 9



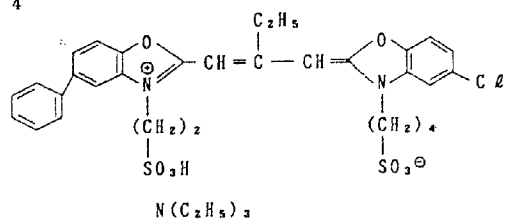
A - 7



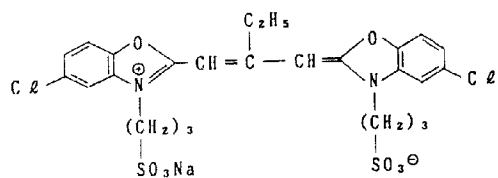
B - 1



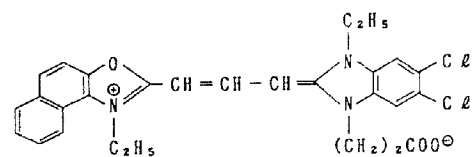
B - 4



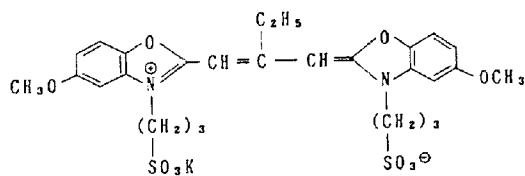
B - 2



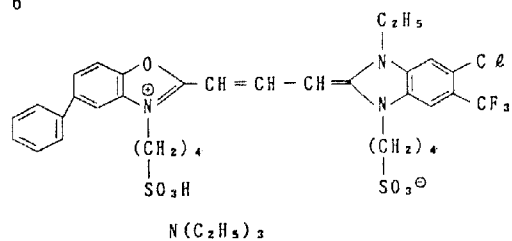
B - 5



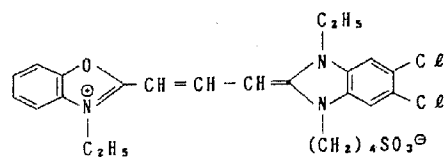
B - 3



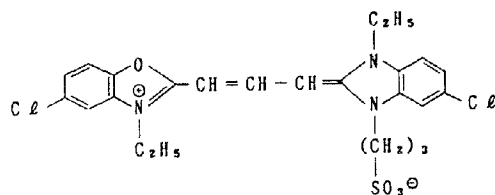
B - 6



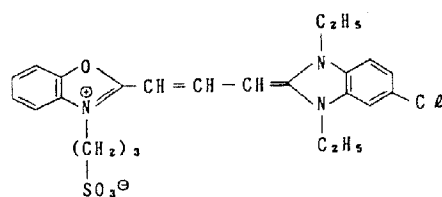
B - 7



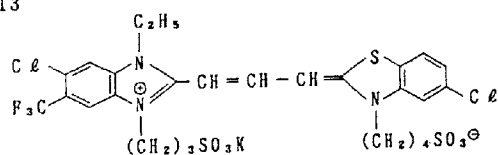
B - 8



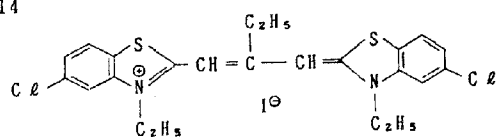
B - 9



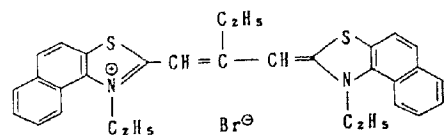
B - 13



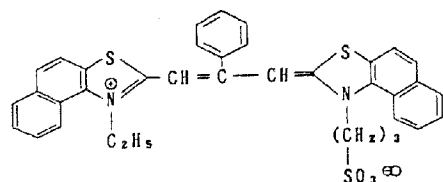
B - 14



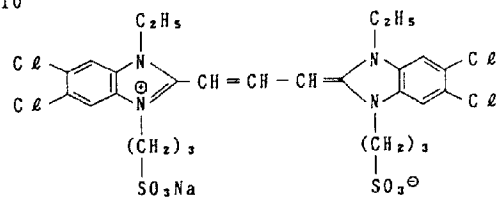
B - 15



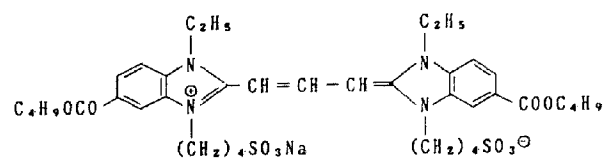
B - 16



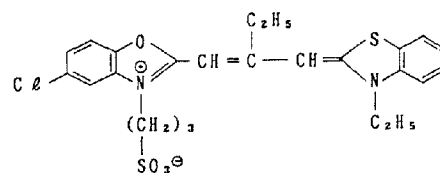
B - 10



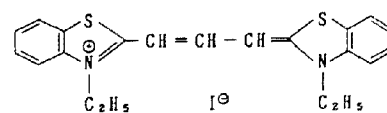
B - 11



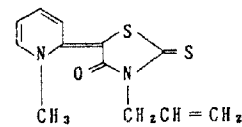
B - 12



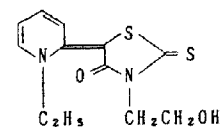
B - 17



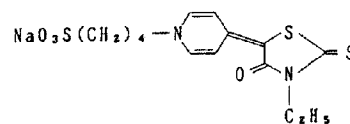
C - 1



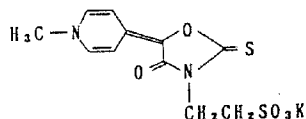
C - 2



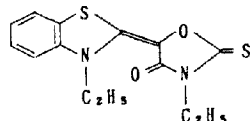
C - 3



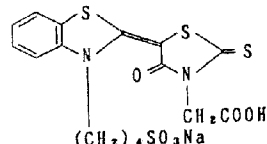
C-4



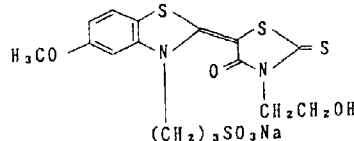
C-5



C-6



C-7



銀水溶液 0.06モルと、任意のハロイド組成を有するハライドイオン水溶液、ここではKI:KBr = 35:65のモル比を有するハライド水溶液を銀液し等モル、ダブルジェット法で添加して沃化銀35モル%の沃臭化銀層を形成し(工程1)、次に純臭化銀層を形成させた(工程2)。

次に、この反応液の過剰な可溶塩を除去するために、脱塩工程を行った。即ち、まず反応液を40℃に保った(工程3)。次に後述の化合物(I) 5g/AgX 1モル、MgSO<sub>4</sub> 8g/AgX 1モルを添加し、5分間攪拌し、静置した。その後、上澄液を排出し、AgX 1モル当たり200ccの液量にした(AgXはハロゲン化銀を示す。以下同じ)。続いて40℃の純水を1.8ℓ/AgX 1モル加え、5分攪拌した。さらにMgSO<sub>4</sub> 20g/AgX 1モルを加え、上記と同様の攪拌静置し、上澄液を排除し脱塩を行った。次に、この溶液を攪拌し、AgXを再び分散させるための後ゼラチン15g添加した後、55℃で分散させた。

得られた乳剤に下記のような化学増感を施した。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明するが、当然のことながら本発明は実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

60℃、pAg = 8.0、pH = 2.0にコントロールしつつ、ダブルジェット法で平均粒径が0.3μmであり、沃化銀2モル%を含む沃臭化銀の単分散立方晶(A)よりなるハロゲン化銀乳剤を得た。この乳剤は、電子顕微鏡写真から、双晶の発生率は個数で1%以下であることがわかった。この乳剤(A)を種晶として、以下のように成長させた。

即ち、上記種晶となる乳剤75gを、40℃に保たれた保護ゼラチン3g及び必要に応じて硝酸またはアンモニアを加えてpHを調整(硝酸を用いた場合はpH = 2.0、アンモニアを用いた場合はpH = 9.8に調整)した溶液8.5ℓに溶かした(工程0)。この液を母液とし、この母液700ccに硝酸銀0.06モルあるいはアンモニア性硝酸

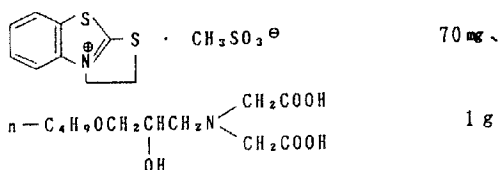
即ち、乳剤を55℃に保った。その後チオシアン酸ナトリウム60mg、塩化金酸0.6mg、及びチオ硫酸ナトリウム(ハイポ)3mgを加え、金-硫黄増感を行った。増感終了後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加えた。

また凝集阻害化合物と分光増感色素の溶液を、表-1に示す各工程で添加した。この溶液は、表-1に示す分光増感色素の0.06モル/ℓの水溶液に、表-1に示す凝集阻害化合物を加えて調製したものであって、これを表-1に示す各工程の完了時のハロゲン化銀粒子に対して、ハロゲン化銀1モルあたり分光増感色素が1.5ミリモルになるように添加したのである。なお表-1中、色素液とはかかる分光増感色素と凝集阻害化合物とを含有する液をいう。

そして、乳剤層添加剤として、AgX 1モル当たり1-ブチル-カテコール400mg、ポリビニルピロリドン(分子量10,000)1.0g、スチレン・無水マレイン酸共重合体2.5g、トリメ

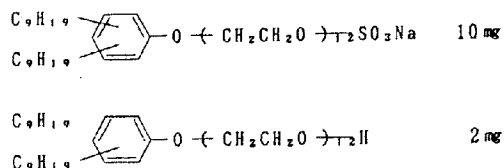


チオールプロパン 10 g、ジエチレングリコール 5 g、ニトロフェニルトリフェニルフォスホニウムクロライド 50 mg、1, 3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム 4 g、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ソーダ 15 mg、

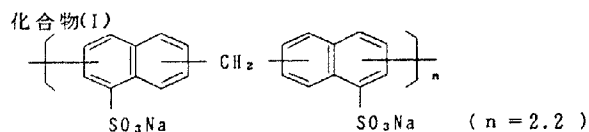


1, 1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン 10 mg 等を加えて試料 No. 1~14 及び後述の試料 No. 15~38 用の各乳剤を得た。

また、ゼラチン 1 g 当たり



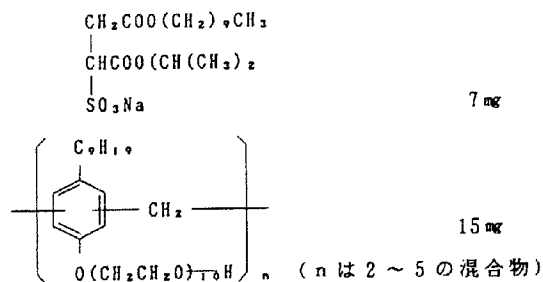
を同時に重層塗布し、乾燥し、試料を得た。



得られた試料全てに「新編、証明のデータブック」社団法人証明学会編集第1版第2刷第39頁に記載の標準の光Bを光源とし、露光時間の1秒で3.2CMSで「ラッテンフィルターNo. 58」を挿入して緑色露光を行った。なお、露光は、フィルムの両面に同一の光量となるようにフィルムの両面から露光した。

これらの試料をコニカ(株) KX-500 自動現像機を用い、同社製 XD-90 現像処理液で90秒処理を行い、各試料の感度を求めた。

感度は、露光によって、黒色濃度が1.0だけ増加するのに必要な光量の逆数を求めた。そして表-1に、それぞれの感度を示した。なお感度は試料 No. 1 の感度を100とし、その他はその相対値で示した。



平均粒径 5 μm のポリメチルメタクリレートからなるマット剤 7 mg、平均粒径 0.013 μm のコロイダルシリカ 70 mg、グリオキザール 8 mg、ホルムアルデヒド 6 mg 等を加えて保護層用乳剤を得た。

ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、グリシジルメタクリレート 50 wt%、メチルアクリレート 10 wt%、ブチルメタクリレート 40 wt% の3種のモノマーからなる共重合体を、その濃度が10 wt% になるように希釈して得た共重合体水性分散液を塗設して支持体とした。

次に該支持体上の両面に乳剤層と保護層を、スライドホッパー法にて、同時に支持体側から順に、ハロゲン化銀乳剤層、保護層となるように、2層

表-1 から理解されるように、本発明に係る試料はいずれも感度が比較試料よりも高く、しかもカブリの上昇などは伴わない。従って、本発明によれば、カブリ等の性能を損なわずに、高感度化が達成できることがわかる。

以下余白



表 - 1

試料 No	色素液の 添加工程	分光増感 色素の種類	凝集阻害化 合物の種類	カブリ	相対 感度	備 考
1	1	B-1	——	0.03	100	比 較
2	1	B-1	①	0.03	115	本発明
3	2	B-1	——	0.03	104	比 較
4	2	B-1	①	0.03	119	本発明
5	3	B-1	——	0.03	108	比 較
6	3	B-1	①	0.03	119	本発明
7	3	B-2	——	0.03	102	比 較
8	3	B-2	②	0.03	117	本発明
9	3	B-3	——	0.03	101	比 較
10	3	B-3	③	0.03	117	本発明
11	3	B-4	——	0.03	100	比 較
12	3	B-4	④	0.03	120	本発明
13	3	B-4	⑤	0.03	125	本発明
14	3	B-4	⑥	0.03	130	本発明

Ag 8.0の乳剤を得た。

得られた平板状粒子AgBrI（沃化銀4モル%）乳剤は、その平板状粒子の平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ 、平均厚さが $0.09\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が30:1、そして投影面積を基準として87%が平板状のものであった。

得られた乳剤を55℃に保ち、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸、ハイボを加えて金・硫黄増感を行い、4-ヒドロキシ-6-メチル1, 3, 3a, 7-テトラザイデンを加えた後、再び分光増感色素をハロゲン化銀1モル当たり1.0ミリモル加え、55℃で15分間攪拌した。これら乳剤を実施例1と同様に塗布し、試料を得て感度及びカブリを測定した。なお露光に際しては、「ラッテンフィルターNo.47」を用い、青色露光を行った。相対感度は表-2では、試料No.15を100とし、表-3では、試料No.23を100として、その他はそれぞれ相対値で示した。

## 実施例2

0.12モルの臭化カリウムを含有する55℃の1.5%ゼラチン溶液6.0ℓに、それを攪拌しながら、かつダブルジェット法により、0.08モルのKIを含有する2.0モルのKBr溶液及び2.0モルのAgNO<sub>3</sub>溶液を8分間をかけて添加し、そして、その間、0.92のpBrを維持した（硝酸銀の合計使用量の3.3%を消費）。次いで、上記した臭化物及び銀塩の溶液を同時に、pBr=0.92を保持しながら、加速された流量（開始から終了までの間に6.0倍流量となる流量。すなわち、終了時における流量は開始時の流量よりも6.0倍大である）で38分間にわたって添加した（硝酸銀の合計使用量の9.2%を消費）。合計して3.0モルの銀を使用した。

次に、各試料につき表-2、表-3に示す分光増感色素及び凝集阻害化合物を、水溶液としてハロゲン化銀1モル当たり5ミリモル加え、55℃で15分間攪拌した後、前記実施例1におけると同様に脱塩を行い、ゼラチンを加えpH6.0、p

表 - 2

試料 No	分光増感 色素の種類	凝集阻害化 合物の種類	カブリ	相対 感度	備 考
15	A-1	——	0.03	100	比 較
16	A-1	①	0.03	120	本発明
17	A-2	——	0.03	101	比 較
18	A-2	②	0.03	122	本発明
19	A-3	——	0.03	98	比 較
20	A-3	③	0.03	117	本発明
21	A-4	④	0.03	89	比 較
22	A-4	⑤	0.03	110	本発明

表 - 3

試料 №	分光増感 色素の種類	凝集阻害 化合物の種類	カブリ	相対 感度	備 考
23	C - 1	——	0.03	100	比 較
24	C - 1	⑬	0.03	115	本発明
25	C - 2	——	0.03	97	比 較
26	C - 2	⑭	0.03	114	本発明
27	C - 4	——	0.03	103	比 較
28	C - 4	⑮	0.03	118	本発明
29	C - 7	——	0.03	105	比 較
30	C - 7	⑯	0.03	121	本発明

表 - 2, 表 - 3 から明らかなように、本実施例においても、本発明に係る試料は比較試料よりすぐれて高感度であり、従って本発明によれば、カブリの上昇を伴うことなく高感度化を達成できることがわかる。

## 実施例 3

実施例 1 と同様の方法を用い、工程 - 3 で色素及び凝集阻害物質を加え、表 - 4 の試料を作製し

上述の如く本発明によれば、分光増感色素の存在下で調製されたハロゲン化銀粒子を含有する感光材料であって、高感度なハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

特 許 出 願 人    コ ニ カ 株 式 会 社  
代 理 人 弁 理 士    高            月            亨

た。露光に際しては、「ラッテンフィルター № 25」を用い、赤色露光を施した。その他は、実施例 1 と同様の操作をし、表 - 4 の結果を得た。感度は試料 № 31 の感度を 100 とし、その相対値を示した。

表 - 4

試料 №	分光増感 色素の種類	凝集阻害化 合物の種類	カブリ	相対 感度	備 考
31	B - 14	——	0.03	100	比 較
32	B - 14	①	0.03	116	本発明
33	B - 15	——	0.03	100	比 較
34	B - 15	②	0.03	118	本発明
35	B - 16	——	0.03	98	比 較
36	B - 16	③	0.03	115	本発明
37	B - 17	——	0.03	94	比 較
38	B - 17	④	0.03	116	本発明

表 - 4 から明らかなように、本実施例においても、本発明に係る試料について、前記実施例と同様、すぐれた効果が得られている。

(発明の効果)